



TITLE:

機能性複合材料の創製のための非水溶媒電気化学プロセスの開発

AUTHOR(S):

栗倉, 泰弘

CITATION:

栗倉, 泰弘. 機能性複合材料の創製のための非水溶媒電気化学プロセスの開発. 2004

ISSUE DATE:

2004-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/84801>

RIGHT:

学術雑誌掲載論文の抜き刷り、出版社に著作権許諾が得られていないため未掲載。

はしがき

ここに報告する研究は、最先端は「機能性複合材料の創製のための非水溶媒

機能性複合材料の創製のための

非水溶媒電気化学プロセスの開発

いて調べるとともに、イオン液体を用いて、trimethyl-n-hexylammonium

hexafluorophosphateを用いて、溶液中で金属イオンの電

化還元反応を詳細に調べ、イオン液体を用いて、特にイオン液体

体の水分含有量と金属電析速度の関係について検討した。

本研究の組織、経費、および成果は以下のとおりである。

研究組織

平成13年度～平成15年度科学研究費補助金

基盤研究(B)(2)研究成果報告書

研究代表者 栗倉 泰弘 (京都大学工学研究科教授)

研究分担者 平藤 智司 (京都大学工学研究科助教授)

研究分担者 長瀬 雅明 (京都大学工学研究科助手)

研究協力者 吉田 博司、佐藤 和之、飯原 健樹

京都大学工学研究科、工学部、化学系、山崎 正樹

平成16年3月

交付決定額(配分額)

(金額単位:千円)

研究代表者 栗倉 泰弘

(京都大学工学研究科)

京 都 大 学 図 書



1040941076

附 属 図 書 館

はしがき

ここに報告する研究は、研究題目「機能性複合材料の創製のための非水溶媒電気化学プロセスの開発」(課題番号 13450309)として、平成13年度から平成15年度にわたり、科学研究費補助金基盤研究(B)(2)の交付を受けて、京都大学工学研究科において進められたものである。標記の非水溶媒として、分子性有機溶媒であるジメチルスルホンを用い金属 Al とナノ粒子の複合電析について調べるとともに、イオン性液体として、trimethyl-*n*-hexylammonium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide を合成し、イオン性液対中で金属イオンの酸化還元挙動を詳細に調べ、Mg および Zn-Mg 合金電析を試み、特にイオン性液体の水分含有量と金属電析挙動の関係について検討した。

本研究の組織、経費、および成果は以下のとおりである。

研究組織

研究代表者 : 栗倉 泰弘 (京都大学工学研究科教授)
研究分担者 : 平藤 哲司 (京都大学工学研究科助教授)
研究分担者 : 邑瀬 邦明 (京都大学工学研究科助手)
研究協力者 : 新田 耕司, 佐藤 和之, 篠原 伸樹
小田 暢, 片瀬 琢磨, 上山 正樹
浜口 達史, 大西 利武

交付決定額(配分額)

(金額単位: 千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成13年度	7,500	0	7,500
平成14年度	1,700	0	1,700
平成15年度	1,800	0	1,800
総計	11,000	0	11,000

研究発表

学 会 誌 等

(1) K. Murase, K. Nitta, T. Hirato, and Y. Awakura

Electrochemical Behavior of Copper in Trimethyl-n-hexylammonium
Bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide, an Ammonium Imide-type Room Temperature
Molten Salt

J. Appl. Electrochem., 31(10), 1089-1094 (2001).

(2) J. Fransaer, E. Leunis, T. Hirato and J-P. Celis

Aluminium composite coatings containing micro- and nano-sized particles electroplated
from a non-aqueous electrolyte

J. Appl. Electrochem., 32, 123-128(2002)

(3) K. Murase and Y. Awakura

Electrodeposition of Metals from Quaternary Ammonium Imide Type Room
Temperature Ionic Liquid

Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 29(1), 55-58 (2004).

(4) 平藤哲司

非水溶媒からのナノ粒子分散めっき

表面技術, 53(12), 875-877(2002).

(5) 呂瀬邦明, 栗倉泰弘

新しいイオン性液体からの金属および合金電析プロセス - その可能性

Electrodeposition of Metals and Alloys from Novel Ionic Liquids

月刊 MATERIAL STAGE, 3(7), 12-18 (2003) [2003 年 10 月号]

(6) 呂瀬邦明, 平藤哲司, 栗倉泰弘

4 級アンモニウムイミド型のイオン性液体からのマグネシウム合金電析 - 新

しいイオン性液体からの金属および合金電析プロセス

新たな展開が期待される表面技術・1, 電気鍍金研究会 (大阪), pp. 21-29, 2003

口頭発表

国際会議・国際シンポジウム

(1) Kuniaki Murase and Yasuhiro Awakura

Electrodeposition of Metals from Quaternary Ammonium Imide Type Room Temperature Ionic Liquid

The 8th IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM2003), Yokohama, Japan, October 2003

(2) Kuniaki Murase and Yasuhiro Awakura

Electrodeposition of Metals and Alloys from Quaternary Ammonium Imide Type Room Temperature Ionic Liquid

United Approach to New Materials Science, 日本金属学会 2003 年秋季大会, Sapporo, Japan, October 2003

(3) Takuma Katase, Toshitake Onishi, Kuniaki Murase, Tetsuji Hirato, and Yasuhiro Awakura

Water Content of Hydrophobic Ammonium Imide-Type Room Temperature Ionic Liquid

2004 Joint International Meeting - the 206th Meeting of The Electrochemical Society and 2004 Fall Meeting of The Electrochemical Society of Japan, Honolulu, Hawaii, USA, October 2004 (発表予定)

国内会議

(4) 佐藤和之, 邑瀬邦明, 平藤哲司, 栗倉泰弘

アンモニウムイミド系室温溶融塩中での金属イオンの酸化還元挙動
表面技術協会第 103 回講演大会, 平成 13 年 3 月 (埼玉)

(5) 佐藤和之, 邑瀬邦明, 平藤哲司, 栗倉泰弘

四級アンモニウムイミド系室温溶融塩からの金属電析
資源・素材 2001 (札幌), 平成 13 年 9 月 (札幌)

(6) K. U. Leuven, J. Fransaer, E. Leunis, 平藤哲司, J.-P. Celis
ナノおよびマイクロサイズ粒子を含むアルミニウム複合皮膜の電析
表面技術協会第 105 回講演大会, 平成 14 年 3 月 (日立)

(7) 呂瀬邦明, 佐藤和之, 篠原伸樹, 平藤哲司, 栗倉泰弘
アンモニウムイミド系室温溶融塩からの金属および合金電析
電気化学会第 69 回大会, 平成 14 年 4 月 (仙台)

(8) 篠原伸樹, 佐藤和之, 呂瀬邦明, 平藤哲司, 栗倉泰弘
アンモニウムイミド塩でのマグネシウムおよびマグネシウム合金電析
表面技術協会第 106 回講演大会, 平成 14 年 9 月 (神戸)

(9) 小田 暢, 中村登代充, 佐藤彰洋, 平藤哲司, 栗倉泰弘
炭素繊維強化アルミニウム基複合材料へのアルミニウムめっき
表面技術協会第 106 回講演大会, 平成 14 年 9 月 (神戸)

(10) 篠原伸樹, 佐藤和之, 呂瀬邦明, 平藤哲司, 栗倉泰弘
四級アンモニウムイミド塩からのマグネシウムおよびマグネシウム合金電析
資源・素材 2002 (熊本), 平成 14 年 9 月 (熊本)

(11) 小田 暢, 中村登代充, 佐藤彰洋, 平藤哲司, 栗倉泰弘
炭素繊維強化アルミニウム基複合材料へのアルミニウムめっき
資源・素材 2002 (熊本), 平成 14 年 9 月 (熊本)

(12) 小田 暢, 佐藤彰洋, 平藤哲司, 栗倉泰弘
ジメチルスルホン浴からのアルミニウム複合電析
表面技術協会第 107 回講演大会, 平成 15 年 3 月 (東京)

(13) 篠原伸樹, 呂瀬邦明, 平藤哲司, 栗倉泰弘
四級アンモニウムイミド系室温溶融塩からの Zn-Mg 電析
電気化学会第 70 回大会, 平成 15 年 4 月 (東京)

(14) 片瀬琢磨, 呂瀬邦明, 平藤哲司, 栗倉泰弘

四級アンモニウムイミド型室温溶融塩中での希土類の酸化還元挙動

表面技術協会第 108 回講演大会, 平成 15 年 9 月 (宇都宮)

(15) 篠原伸樹, 片瀬琢磨, 呂瀬邦明, 平藤哲司, 栗倉泰弘

四級アンモニウムイミド型室温溶融塩からの Zn-Mg 合金電析

表面技術協会第 108 回講演大会, 平成 15 年 9 月 (宇都宮)

(16) 片瀬琢磨, 呂瀬邦明, 平藤哲司, 栗倉泰弘

四級アンモニウムイミド型室温溶融塩中での希土類の酸化還元挙動

資源・素材 2003 (宇部), 平成 15 年 9 月 (宇部)

(17) 上山正樹, 呂瀬邦明, 平藤哲司, 栗倉泰弘

アルミニウム複合めっき膜の特性評価

第 5 回関西表面技術フォーラム, 平成 15 年 12 月 (宇治)

(18) 片瀬琢磨, 大西利武, 篠原伸樹, 呂瀬邦明, 平藤哲司, 栗倉泰弘

脂肪族四級アンモニウムイミド型イオン性液体中での金属イオンの酸化還元挙動

表面技術協会第 109 回講演大会, 平成 16 年 3 月 (八王子)

(19) 片瀬琢磨, 大西利武, 篠原伸樹, 呂瀬邦明, 平藤哲司, 栗倉泰弘

脂肪族四級アンモニウムイミド型イオン性液体の物性におよぼす水分含有量の影響

電気化学会第 71 回大会, 平成 16 年 3 月 (横浜)

(20) 片瀬琢磨, 大西利武, 篠原伸樹, 呂瀬邦明, 平藤哲司, 栗倉泰弘

脂肪族四級アンモニウムイミド型イオン性液体中での金属イオンの酸化還元挙動

資源・素材 2004 春季大会, 平成 16 年 3 月 (東京)

(21) 平藤哲司

新しい溶媒を用いる電析プロセス

日本金属学会春期大会, 平成 16 年 3 月 (東京)

研究成果概要

複合材料は、2種類またはそれ以上の物性の異なる素材を結合または混合して、単一の素材では実現し得ないようなユニークな機能性を材料に付与でき、現在、金属材料が直面している様々な課題を克服しうる材料として期待できる。たとえば、アルミニウム合金のような軽合金に、ボロン、炭素、 SiC 、 Al_2O_3 などの繊維や微粒子を混合して、比強度、比剛性、耐熱性を高めた材料の開発は盛んに行われてきた。また、複合めっきの分野では、 SiO_2 や MgO の微粒子を亜鉛と共析させることにより、亜鉛めっきの耐食性が著しく向上することが知られている。

複合材料の問題点の一つに、材料特性のばらつきが大きく、信頼性に欠くことがある。この原因の一つは、マトリックス金属中に繊維あるいは粒子を均一に分散させるのが困難であることがあげられる。これに関し、最近、本申請の研究分担者の一人が、有機溶媒であるジメチルスルホンを用い、 Al-SiO_2 の複合電析を行ったところ、サブミクロンサイズの SiO_2 粒子がマトリックス中に均一に分散した Al-SiO_2 複合皮膜が得られることを見い出した (The Electrolytic Codeposition of Silica Particles with Aluminium from AlCl_3 -Dimethylsulfone Electrolytes, T. Hirato, J. Fransaer, and J.-P. Celis, *J. Electrochem. Soc.*, in contribution.)。このような微粒子が均一に分散した複合めっき皮膜は従来の水溶液からの電析では得ることはできない。また、その成膜速度は、 $1\mu\text{m}/\text{min}$ を超えており、めっきなどの表面処理に留まらず、微細な材料の直接製造に適用可能と思われる。これはセラミックを分散させた複合材料の欠点の一つである、加工性の低さを克服することにも繋がる。また、非水溶媒を用いることにより、従来水溶液から電析することの不可能であったアルミニウム、マグネシウムなどの金属の複合材料が電析プロセスで得られる可能性がある。

この研究では、標記の非水溶媒として、分子性有機溶媒であるジメチルスルホンを用い Al とナノ粒子の複合電析について調べるとともに、イオン性液体として、trimethyl-*n*-hexylammonium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide (TMHA- Tf_2N)を合成し、イオン性液対中で金属イオンの酸化還元挙動を詳細に調べ、水溶液からは電析できない Mg および Zn-Mg 合金電析を試み、特にイオン性液体の水分含有量と金属電析挙動の関係について検討した。

1. ジメチルスルホンを用いる Al とナノ粒子の複合電析

分散粒子と金属との共析は、粒子と電極の電気二重層間の反発作用と粒子と電極間の分散力（引力）に基づく DLVO 相互作用に加えて、ショートレンジの斥力に支配される。この斥力は電極-溶液界面および粒子-溶液界面の溶媒分子の配向に基づくものと考えられ、溶媒和力（水溶液では水和力(hydration force)）と名付けられた。水和力は、親水性粒子表面に対し斥力として作用し、疎水性粒子表面には引力として作用する。これに関し、強い親水性を持つ SiO_2 粒子は亜鉛や銅との共析が困難であるが、銅と SiO_2 粒子の共析において、 SiO_2 粒子の表面を疎水化処理することによって、界面活性剤を用いずとも銅と SiO_2 粒子の共析が可能であることが報告された。Burelens らの共析モデル (J.-P. Celis, J. R. Roos, C. Buelens, J. Electrochem. Soc., 134, 1402(1987)) では、粒子表面に吸着した金属イオンが還元されることが仮定されているが、親水性、疎水性のいずれの SiO_2 粒子についても、銅イオンの吸着は認められず、このモデルでは疎水性 SiO_2 粒子の共析を解釈できない。また、疎水性の SiC はサブミクロンサイズであってもニッケルと共析することも報告されている。これらの事実は、水和力の粒子共析過程で果たす役割の重要性を示唆している。我々は、この水和力による微粒子共析の困難さを克服するために、非水溶媒を用いることを提案した。

分散粒子として SiO_2 および Al_2O_3 を用いて、電流密度 8 A/dm^2 で電析したところ、緻密で滑らかなアルミニウムの電析が認められ、アルミニウムマトリックスの電析形態は分散粒子によってあまり影響を受けなかった。球形の単分散 SiO_2 粒子は、その形状から容易にアルミニウムマトリックスと区別でき、マトリックスに取り込まれる異なる段階の粒子が観察できた (図 1)。また、粒子の凝集はほとんど認められず均一に分散しており、結晶粒界への優先析出も認められない。 Al_2O_3 粒子はより粒子径が小さいため認識しづらいが、球形の粒子の共析が認められる (図 2)。他の SiC, TiB および BN についても、粒子は分散性良くアルミニウムと共析した。

ナノメートルオーダーの TiO_2 粒子、カーボンナノチューブ (CNT) などの不活性粒子と金属アルミニウムとの複合電析を試み、同様の粒子の水溶液からのニッケルとの複合電析と比較した。不活性粒子として粒径 10 nm の TiO_2 粒子を用い、水溶液から Ni 複合電析を、非水浴から Al 複合電析を行った。水溶液から得られた Ni 複合電析物は、 TiO_2 含有率が最大 $10 \text{ vol.}\%$ であったのに対して、非水浴から得られた電析物は、 $40 \text{ vol.}\%$ と大きな含有率を示した。 TiO_2 粒子懸

濁量 $5 \text{ g} / \text{dm}^3$ の非水浴から電流密度 $80 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で得られた電析物について、Ti の元素マッピングを行ったところ、 TiO_2 は面内、厚さ方向とも均一に析出していた (図 3)。一方 Ni-TiO_2 電析物では、基板—電析物界面および電析物表面に TiO_2 の偏析が認められた。ただし、電析膜の光触媒活性を評価したところ、 Al-TiO_2 電析物と Ni-TiO_2 電析物で顕著な差は認められなかった。

不活性粒子として CNT を用い、CNT 懸濁量 $5 \text{ g} / \text{dm}^3$ の非水浴から電流密度 $80 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で Al 複合電析を行ったところ、表面に CNT の共析を確認できた (図 4)。

また、Al-Mn 合金電析についても検討したところ、光沢のある Al-Mn アモルファス合金の析出が認められた。

以上より、非水溶媒を用いることにより、従来の水溶液からは得ることのできない良好な分散性を示す、金属-ナノサイズ粒子複合電析が可能であることが明になった。

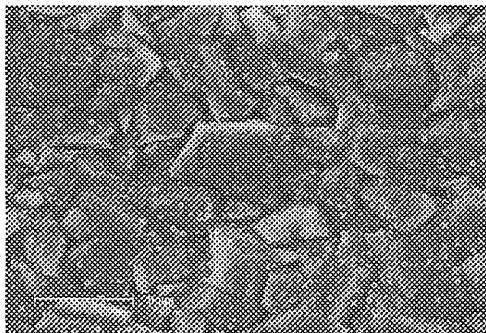


図 1 Al-SiO_2 複合電析物

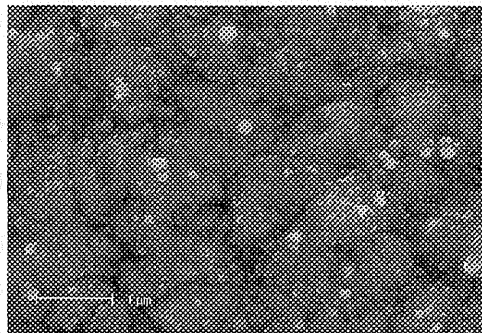


図 2 $\text{Al-Al}_2\text{O}_3$ 複合電析物

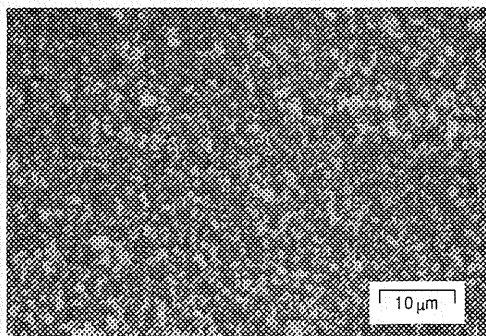


図 3 Al-TiO_2 複合電析物

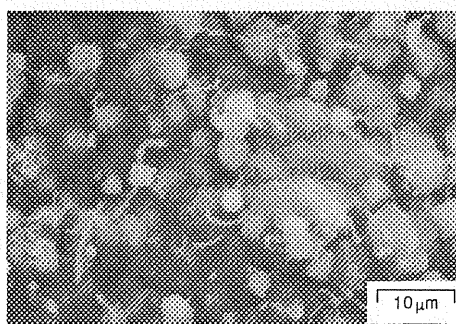


図 4 Al-CNT 複合電析物

2. 4級アンモニウムイミド型のイオン性液体からの金属・合金電析

水溶液からでは電析が困難な卑金属の電析浴の溶媒として、新しいアンモニウムイミド型イオン性液体(TMHA-Tf₂N)を開発し、主として、Mg および Zn-Mg 合金電析に関して検討した。

イオン性液体およびアニオンを共通とする金属塩(Mg(Tf₂N)₂, Zn(Tf₂N)₂など)を合成し、それらを混合・溶解して調製した電解浴を用いた各種電気化学測定を行い、イオン性液体中での金属の酸化還元挙動について調べるとともに、電析物の分析を行った。また、イオン性液体 TMHA-Tf₂N を合成し、乾燥した後に大気に曝すことで吸水させ、水分含有量、動粘度およびモル導電率を時間の経過とともに測定することで、吸水過程における物性の変化を調べた。その結果、以下の知見を得た。

(1) Zn, Mg 塩を溶解した浴を用いて、定電位電解を行い、得られた電析物が金属の単体であることをX線回折によって確認した。

(2) TMHA-Tf₂N-Zn(Tf₂N)₂ 浴に浸漬した金属 Zn の電位は浴中の Zn²⁺濃度に対して傾き 23 mV / decade の Nernst 的応答を示した。Zn²⁺濃度 0.01 M-0.5 M の浴のボルタンメトリーは Zn 電析の拡散限界電流を示し、その値は Zn²⁺濃度の増大とともに大きくなるが、濃度が大きい場合には浴の粘度の影響が顕著になる。

(3) Zn²⁺-Mg²⁺混合浴から Zn-Mg 合金の電析を試みた。電位-1.2 V で電析を行った場合、浴中の水分含有量が約 1000 ppm と高い際には ZnO が析出した。水分含有量を低下させることによって、マグネシウムを含有する金属 Zn を析出させることができたことから卑な金属の電析の際には水分含有量に注意を払う必要があると明らかになった。金属 Mg が析出可能であるより卑な電位で電解を行って得られた析出物の組成は、浴中の Mg²⁺/Zn²⁺濃度比に応じてその組成が変化した。

(4) 乾燥したイオン性液体を、水分を含む大気に曝すと、時間の経過とともに TMHA-Tf₂N の水分含有量は増加するが、やがて飽和し一定値をとった。また、その飽和水分含有量は TMHA-Tf₂N の温度が上昇すると減少し、大気の湿度が増加すると増加した。

(5) TMHA-Tf₂N を水分を含む大気中で、温度 50℃から温度 100℃に加熱した後、放冷して再び加熱前の温度に戻しても、加熱前後で水分含有量、動粘度、およびモル導電率に変化はなく、TMHA-Tf₂N と水は不可逆的な化学反応を起こしていないことがわかった。

